

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO A DIFERENTES PRESSÕES¹

Sueo NUMAZAWA²

RESUMO: A madeira de tatajuba (*Bagassa guianensis*, AUBL) foi submetida à pirólise em um reator com câmara de destilação (100 litros), aquecida através de energia elétrica. A pressão foi controlada por válvula comandada por um programa em computador. A recuperação do licor pirolenhoso foi feita em dois condensadores e o volume de gases de pirólise medido em um contador a gás. As condições operacionais da carbonização foram: temperatura final de 600 °C e pressões de 1 a 10 atmosferas. A análise visual, através de microscopia eletrônica de varredura, mostra que o carvão produzido em condição pressurizada (> 1 atm) deixa retido, no interior das células, fragmentos sólidos orgânicos que originalmente não existem na madeira. A literatura tem mostrado que a pressão provoca o aumento da massa residual sólida, devido certos voláteis condensáveis de massa molecular elevada que sofrem o craqueamento em gases de baixo peso molecular, deixando um resíduo sólido carbonatado. Quanto maior a pressão maior é a retenção dessas substâncias fragmentadas, conseqüentemente maior a fração sólida residual do processo de conversão.

TERMOS PARA INDEXAÇÃO: Madeira, Carvão vegetal, Pirólise, Pressão e Microestrutura.

ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF CHARCOAL PRODUCED IN DIFFERENT PRESSURES

ABSTRACT: Charcoal used in this research came from Tatajuba wood (*Bagassa guianensis*, AUBL) of Forestry Station in CIRAD – Forêt of Caiena. The pyrolysis was developed in a reactor (50 liters), warmed up by electric current. The pressure was controlled by a gauge which was commanded by a computer software. The operational conditions of carbonization were: final temperature = 600°C and 1 to 10 atmospheres of pressure. The pressure had an evident influence on the process. The carbonization at 600°C, under atmospheric condition in laboratory, produced 34% of charcoal, 46,6% of pyrowood liqueur and 23,4% of incondensable gases, whereas in the pressurized process (2 to 10 atms), at the same temperature, produced 41,2% to 44,5% of charcoal, 26,8% to 33,8% of pyrowood liqueur and from 25% to 28,7% of incondensable gases. Pressure caused an increase of 26% in the solid mass by the end of the process. The analysis of final images obtained by scanning electronic microscopy showed that the charcoal produced between 2 and 10 bars presented solid fragments in the interior of the cells. Originally, these carbonated solid bodies are not observed in the wood. It is

¹ Aprovado para publicação em 06.11.03.

Trabalho realizado pela Universidade Federal Rural da Amazônia - UFRA e o Centre International de Recherches Agronomiques et Developpement - CIRAD.

² Engenheiro Florestal, Dr., Professor Adjunto da UFRA. e-mail: numazawa@ufra.edu.br.

Francredo Neves, 2501 – Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais –LTPF/UFRA - 917, CEP: 66077-530 - Belém - Pará - Brasil.

presumed, therefore, that they appeared from cooking the condensable volatile materials of great molecular weight due to the imposed pressure in the gases. The chromatographic analysis of the extracting substances of charcoal indicated that the pressure reduced the quantity of remaining volatiles in the solid matrix of the charcoal.

INDEX TERMS: Wood, Charcoal, Pyrolysis, Pressure and Microstructure.

1 INTRODUÇÃO

A pirólise da madeira é um processo de decomposição termoquímica que resulta em três frações distintas: sólida, líquida e gasosa. É possível impor certas condições para transformar a madeira em carvão, manipulando-se algumas variáveis no processo de conversão, permitindo desta forma obter resultados diferenciados do processo tradicional de carbonização. Dentre essas variáveis inerentes ao processo de conversão, pode-se citar a pressão como variável factível de manipulação. Antal et al. (1996), Croiset (1992) e Numazawa (2000), ao imporem pressões variando de 1 a 40 atmosferas, chegaram obter rendimentos em massa sólida (carvão) variando de 42 a 62%, o que demonstra um aumento substancial com relação ao processo tradicional (à pressão atmosférica) que geralmente fica em torno de 30% quando a conversão termoquímica é bem conduzida.

Shafizadeh e Chin (1977) e Van Heek, Welker e Shiepcenvick (1984) argumentam que esse aumento na massa final em processo pressurizado é explicado devido ao aprisionamento dos voláteis condensáveis de peso molecular elevado pela pressão no interior do carvão, sofrendo em seguida o fenômeno da coqueificação,

fazendo com que parte desses voláteis fiquem como resíduos de craqueamento, daí a razão do aumento da massa sólida final.

Capart (1991) cita que a pirólise da madeira sob alta pressão favorece a ocorrência de reações secundárias onde o alcatrão e outros compostos condensáveis ficam retidos pela pressão no interior dos elementos anatômicos da madeira, e estes são craqueados em gases, ficando um resíduo carbonatado, aumentando, assim, a massa sólida final do processo de conversão pirolítica.

Dentro deste contexto, o presente trabalho objetivou desenvolver estudo sobre a microestrutura do carvão e o efeito da pressão sobre a retenção de substâncias geradas no processo de pirólise da madeira, justificando, assim, a variação de massa no interior do carvão ao final da conversão.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 COLETA E PREPARO DO MATERIAL

O estudo foi realizado com madeira de tatajuba (*Bagassa guianensis*, AULB), proveniente da Estação Florestal do CIRAD-Forêt de Caiena/França, retirada em forma de tora com dois metros de comprimento e diâmetro variando de 0,50 m a 0,85 m. As peças de madeira foram

preparadas com as seguintes dimensões: 40 X 80 X 120 mm. Objetivando homogeneizar o teor de umidade inicial da madeira, as amostras foram submetidas à estabilização em uma câmara de climatização com temperatura de 20°C e umidade relativa de 85% no Laboratório de Energia de Meio Ambiente do CIRAD-Forêt em Montpellier/ França, até atingir cerca de 20% de umidade (à base anidra).

2.2 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE PIRÓLISE E CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A pirólise foi conduzida em reator cilindro com capacidade de 100 litros. O equipamento é aquecido por meio de resistência elétrica (Figura 1). O comando das variáveis envolvidas (pressão, temperatura e velocidade de aquecimento) no processo foi feito por um computador. A pirólise foi realizada nas seguintes condições operacionais: temperatura final de carbonização de 600°C; pressão variando de 1 a 10 atmosferas; tempo de permanência à temperatura final de duas horas e taxa de aquecimento de 10°C/min. Na Figura 2, é mostrado todo o processo das instruções programadas e de monitoramento da temperatura no interior da madeira e do reator.

2.3 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA MADEIRA E DO CARVAO

Os estudos da microestrutura da madeira e do carvão foram realizados com ajuda de um microscópio eletrônico de varredura com imagens tomadas após a metalização das amostras. Foram visuali-

zados três planos de corte: um transversal e dois longitudinais (radial e tangencial).

Paralelamente a visualização da microestrutura do carvão, foi realizado estudo sobre análises químicas para verificação de substâncias extraíveis contidas ainda na matriz sólida dos carvões produzidos em três diferentes condições de pressão (uma, duas e dez atmosferas).

As três condições operacionais foram definidas tendo como base a pirólise sob pressão atmosférica (tradicional), e duas correspondentes aos limites extremos inferior e superior de duas e dez atmosferas, respectivamente, do processo pressurizado.

O solvente utilizado para fazer a extração de voláteis foi o acetato de etila. O objetivo dessa ação foi de efetuar análises cromatográficas dos extrativos para fornecer elementos de resposta sobre a influência da pressão sobre a propriedade final do carvão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA E DO CARVÃO VEGETAL

Inicialmente foi feita a descrição macroscópica do plano transversal da madeira de tatejuba (30x) conforme vista na Figura 3. Constituída em sua maioria por poros solitários e raros geminados radiais com diâmetros variando de 190 a 385 µm, média de 299 µm. O fenômeno de tilose esta presente com boa visualização nos poros. Os parênquimas axiais associados aos poros difíceis de serem visualizados na madeira e raios multisseriados de duas a três series. As fibras são compactas, dando uma tonalidade mais escura no tecido lenhoso.

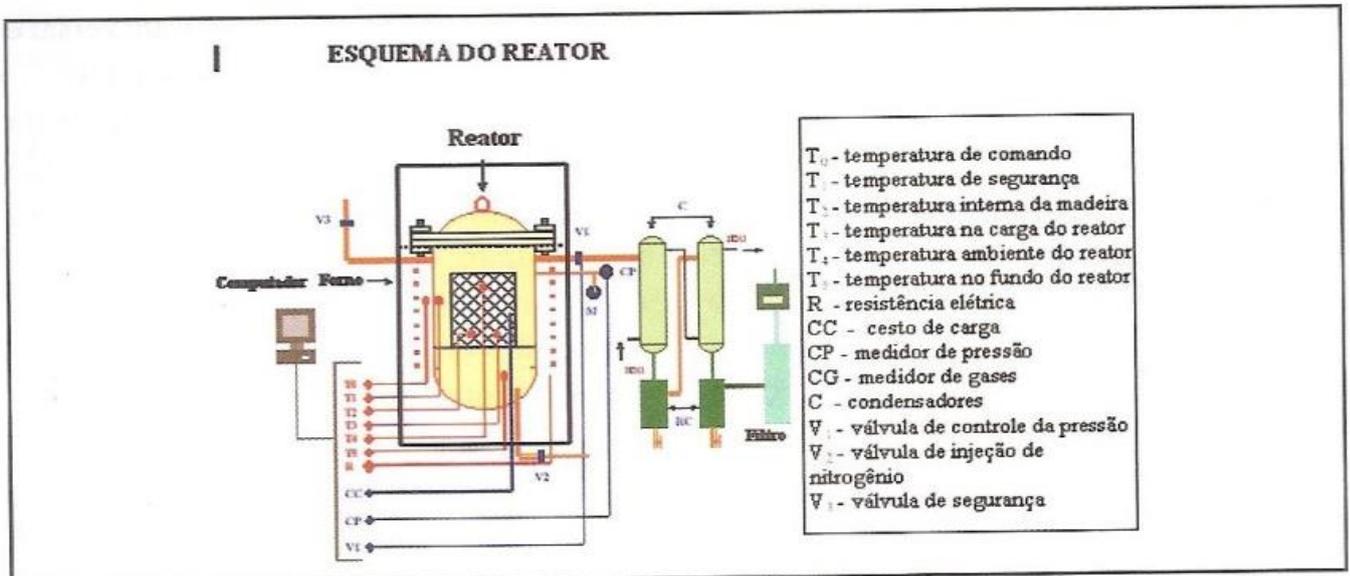


Figura 1 - Reator de pirólise com instruções comandadas por microcomputador.

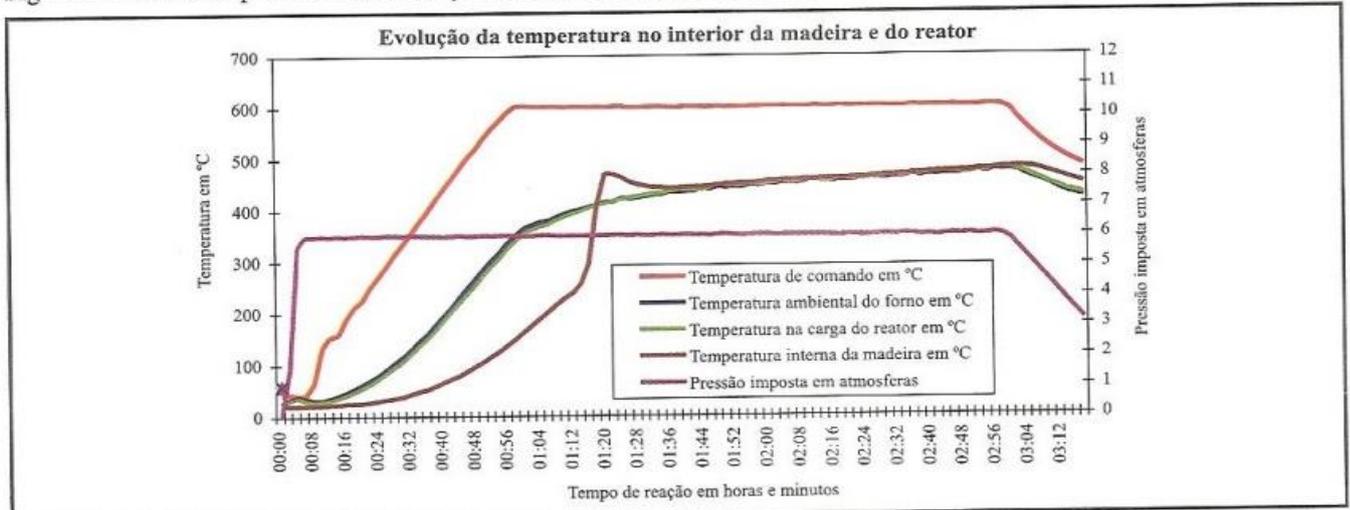


Figura 2 - Instruções programadas de pirólise e monitoramento da temperatura.

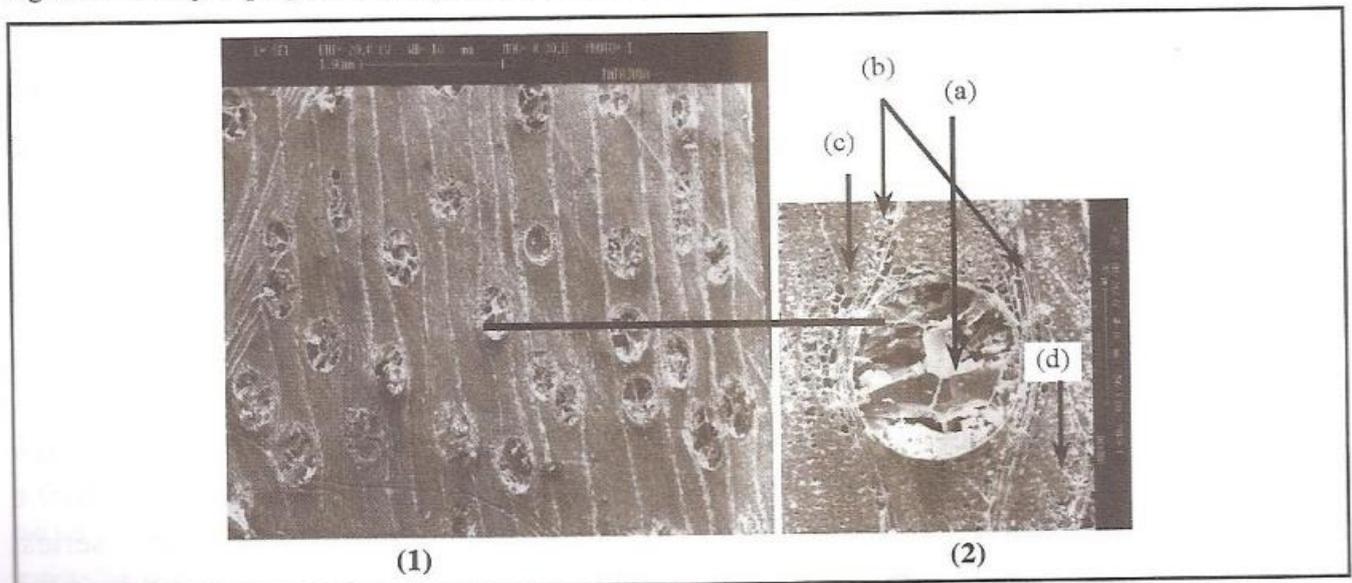


Figura 3 - (1) plano transversal da madeira de tatajuba e (2) detalhe do poro - elementos anatômicos: (a) poro (vaso com tilas); (b) raios; (c) parênquimas axiais e (d) Fibras.

No que concerne a carvão produzido à pressão atmosférica, constata-se que a anatômica da madeira é mantida, havendo variação apenas na dimensão e no conteúdo das células do raio. Considerando que as células do raio da madeira, geralmente, são depósitos de nutrientes que são decomposto pela ação do calor durante o processo de pirólise, isto leva a uma estrutura interna das células mais vazia que a da madeira (ver a Figura 4). As finas membranas das tilas são também mantidas no carvão. Os raios são perfeitamente visíveis a esse aumento, porém os parênquimas axiais são mais difíceis de serem vistos.

A Figura 5 mostra os elementos anatômicos madeira e do carvão, observado no plano transversal com um aumento de 3.10^3x . Os poros do carvão que

variaram de 142 μm a 365 μm , com média de 252 μm . Globalmente, registrou-se um decréscimo médio de 16% dos poros, correspondente à retração sofrida pela madeira durante a pirólise.

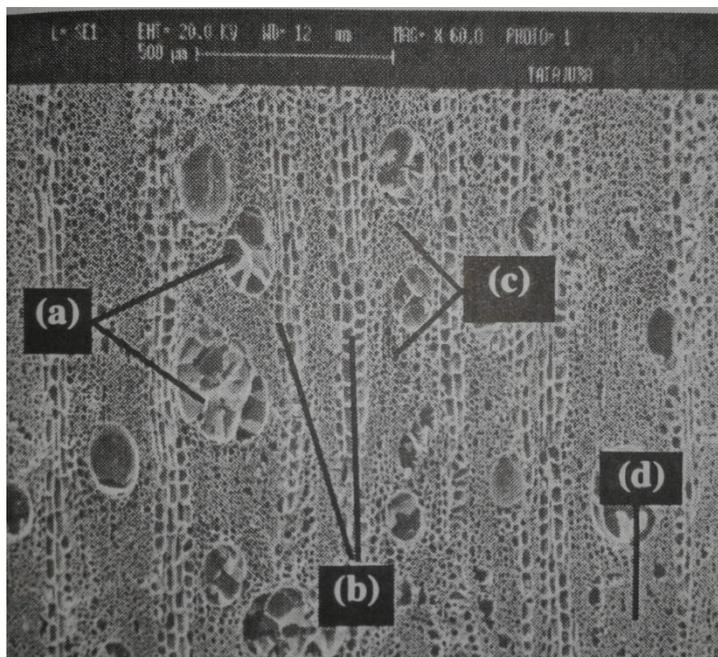
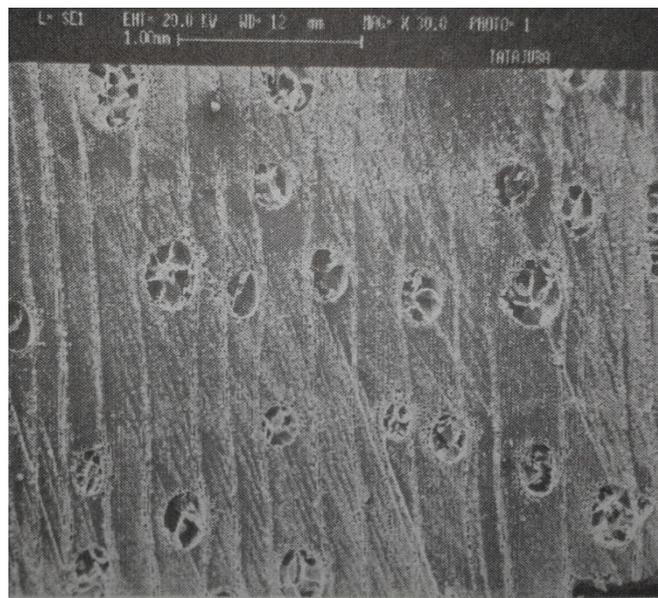
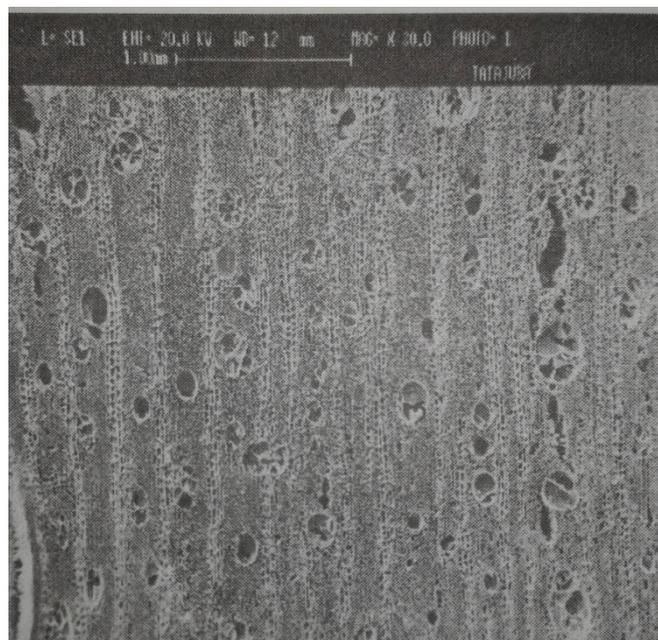


Figura 4 - Plano transversal do carvão: (a) poros com tilose. (b) raios multi-seriados. (c) parênquimas axiais e (d) tecido fibroso. Condições operacionais: pressão (uma atmosfera): temperatura (600°C) e velocidade de aquecimento ($10.5^{\circ}\text{C./min}$).



(1)



(2)

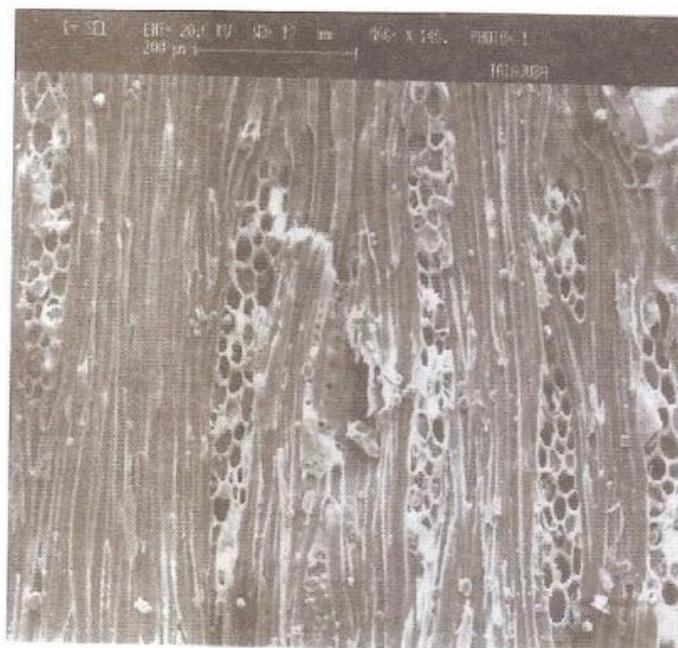
Figura 5 – Observação da estrutura anatômica da madeira (1) e do carvão (2) no plano transversal.

Para esta etapa de descrição, a imagem foi aumentada em $6.10^3\times$ para facilitar a visualização da estrutura do carvão, que geralmente se apresenta mais contraído que a madeira. Constata-se que a estrutura da madeira é mantida no carvão, havendo apenas diferenças no conteúdo das células e nas dimensões dos elementos anatómicos, especialmente os poros do carvão.

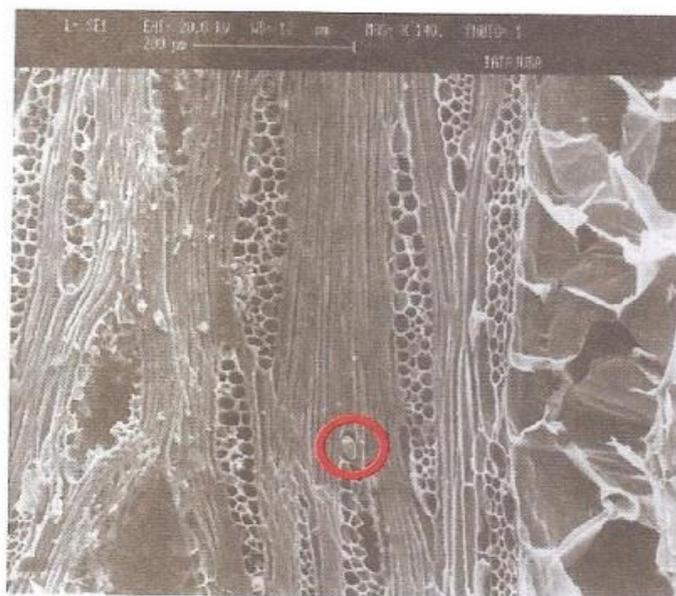
A Figura 6 mostra a estrutura da madeira e do carvão vista no plano longitudinal tangencial. Constata-se uma sensível variação do conteúdo das células dos raios. No carvão, o conteúdo praticamente desaparece (Figura 6 - 2) durante a pirólise, deixando uma estrutura mais porosa e mais nítida das células do raio. Somente corpo cristalizado presente nas células subsiste após a conversão térmica (parte com círculo).

Na série de imagens da Figura 7, são mostrados os conteúdos das células dos raios dos carvões produzidos a diferentes condições de pressão. Estas imagens estão ordenadas de maneira crescente com relação à pressão.

Constata-se, nitidamente, a diferença de conteúdo das células dos raios entre os carvões produzidos em procedimento clássico (pressão atmosférica) e os produzidos sob pressão (duas a dez atmosferas). Os raios do carvão produzido a pressão atmosférica estão praticamente sem inclusões, devido à evacuação dos gases e vapores ocorrer sem resistência, uma vez que a operação é feita em condição normal de pressão, enquanto que os carvões produzidos sob pressão apresentam minúsculos corpos. Esta série de imagens constitui um forte argumento de que o



(1)



(2)

Figura 6 - Estrutura da madeira (1) e do carvão (2), mostrando o detalhe das células do raio (3). Condições operacionais da pirólise: pressão (uma atmosfera); temperatura (600°C) e velocidade de aquecimento ($10,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

aumento da massa sólida no processo pressurizado é provocado pelo aprisionamento de algumas substâncias que ficam retidas no interior do carvão devido à pressão imposta.

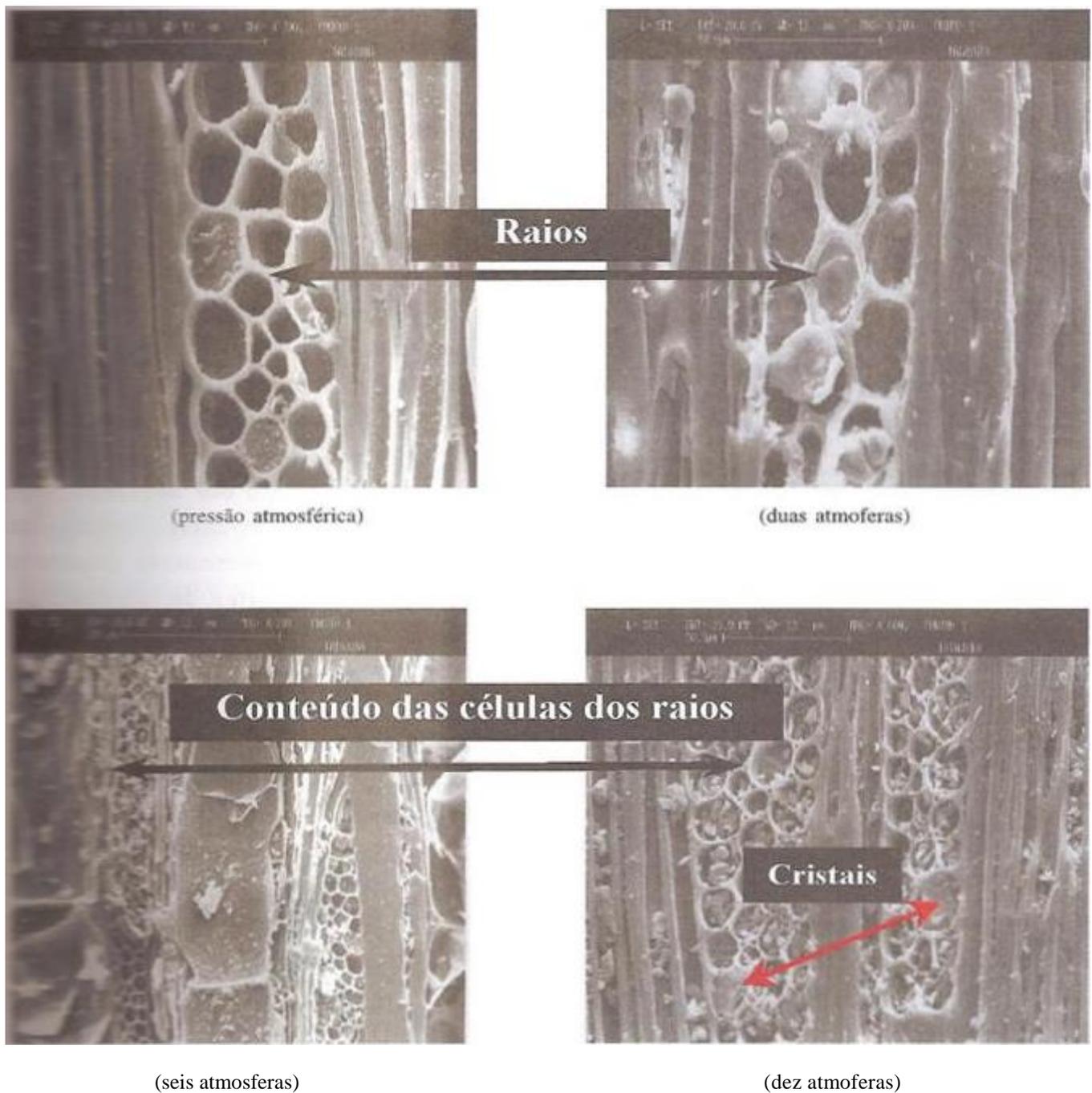


Figura 7 - Plano longitudinal tangencial dos carvões produzidos a diferentes pressões, mostrando a variação do conteúdo das células dos raios.

A identificação dessas inclusões foi realizada por meio de espectrofotometria de raios-X, que permitiu diferenciar os compostos de origem orgânica e os de compostos cristalizados. A Figura 8 (a), (b) e (c) mostra as diferentes formas de inclusões células. As análises por raios-X

indicam que os corpos (a) e (b) correspondem a cristais constituídos de Ca, K e Na (Figura 9). Os corpos tipo (c) não apresentam elementos minerais na composição e seriam os resultados de produtos orgânicos formados da decomposição térmica da madeira durante a

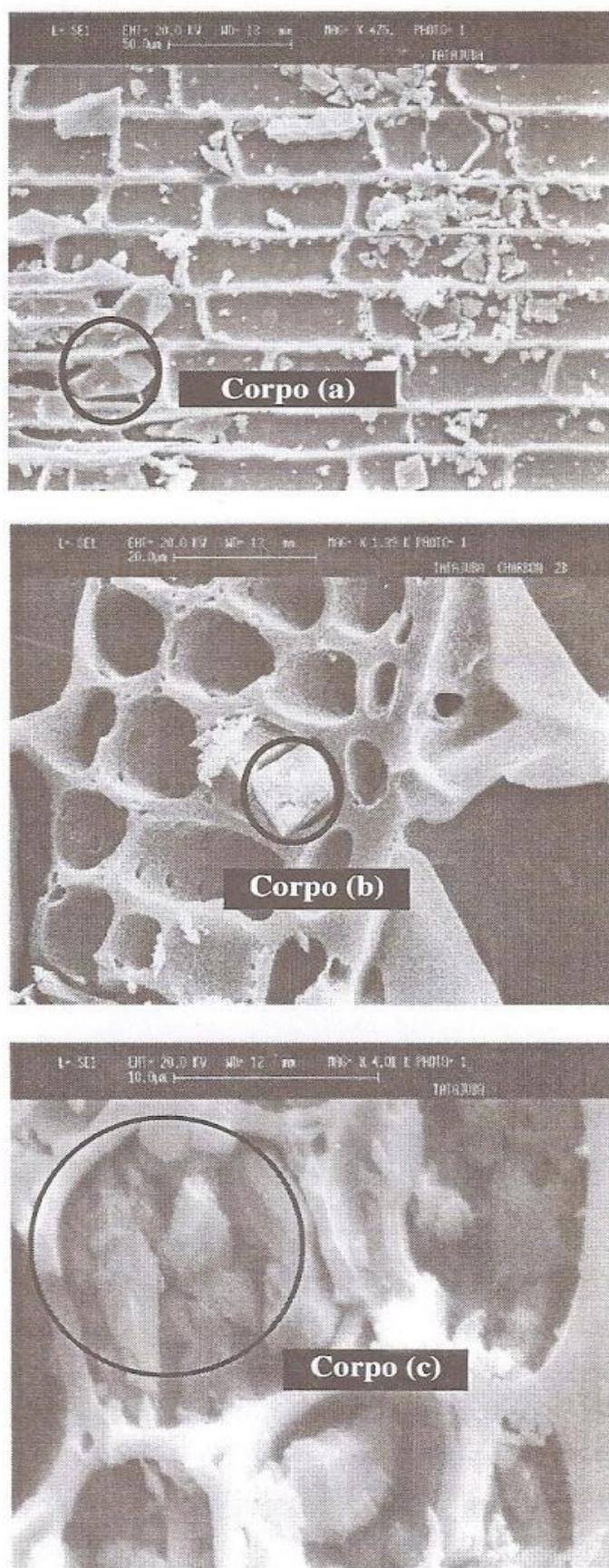


Figura 8 - Identificação dos corpos submetidos à espectrofotometria (a), (b) e (c).

pirólise (Figura 10). Desta forma, estas observações estão de acordo com os argumentos de Shafizaded e Chin (1977); Van Heek, Welker e Shiepccevic (1984) e Capart (1991), os quais mencionam que a pressão aprisiona alguns produtos de pirólise da madeira de peso molecular elevado, como os alcatrões e outros compostos condensáveis.

As análises complementares de extração sobre os carvões foram realizadas por meio de cromatografias de amostras de carvão produzidos em três diferentes pressões (uma, duas e dez atmosferas), as quais indicam que os voláteis existentes na matriz do carvão apresentam diferente composição volumétrica de substâncias, conforme mostrada nos cromatogramas apresentados na Figura 11. Pode-se constatar a existência de vários compostos orgânicos cuja natureza e a concentração são funções da pressão imposta. No processo à pressão atmosférica e a duas atmosferas, observa-se a presença de compostos similares com concentrações bastante aproximadas entre eles. A pirólise a alta pressão (dez atmosferas) leva a uma concentração bem menor de compostos químicos extraíveis na matriz do carvão, possivelmente, ocasionado pela maior coqueificação das substâncias retidas no carvão, resultando, portanto, em menor quantidade de voláteis extraíveis. Isto indica que os corpos existentes no interior do carvão são inclusões de origem orgânica, justificando, desta forma, o aumento de massa residual de pirólise. Uma análise mais detalhada, utilizando a espectrofotometria de massa, permitiria identificar esses compostos químicos aprisionados no carvão.

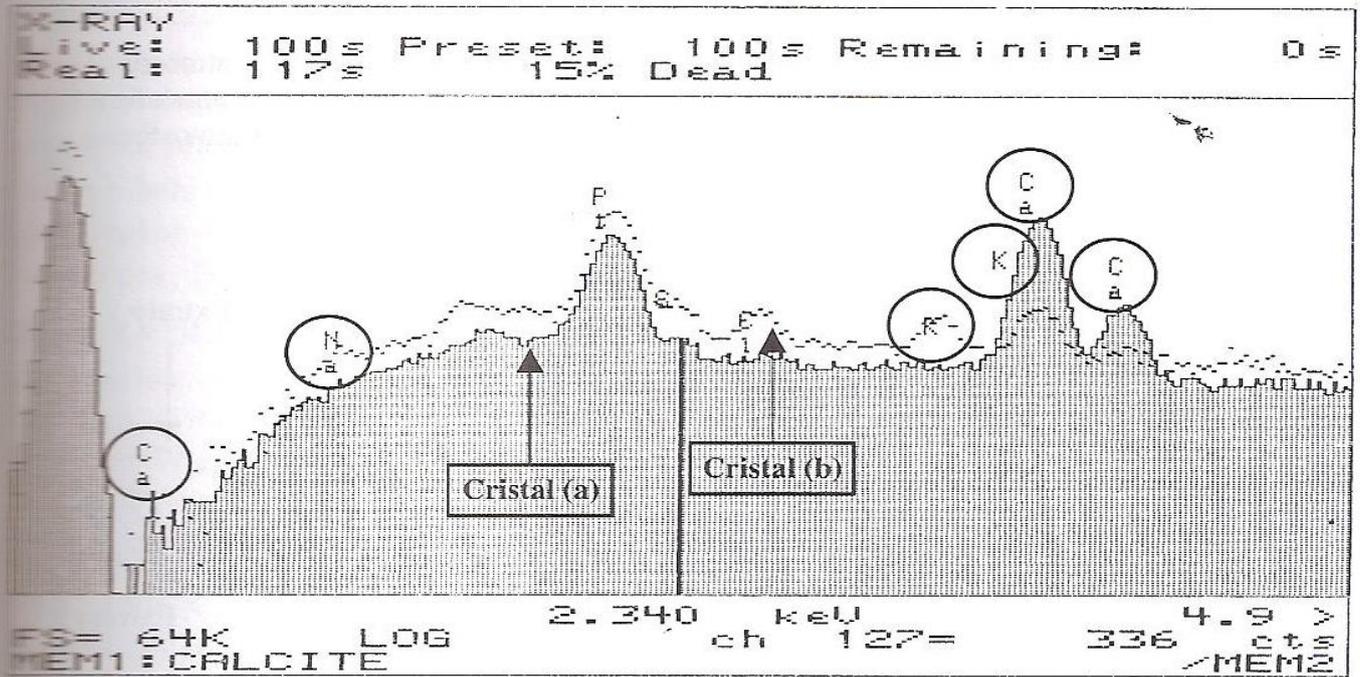


Figura 9 - Espectrofotometria das partículas (a) e (b) identificadas como cristais encontrados nas células do raio, mostrando seus componentes minerais (Ca, K, Na).

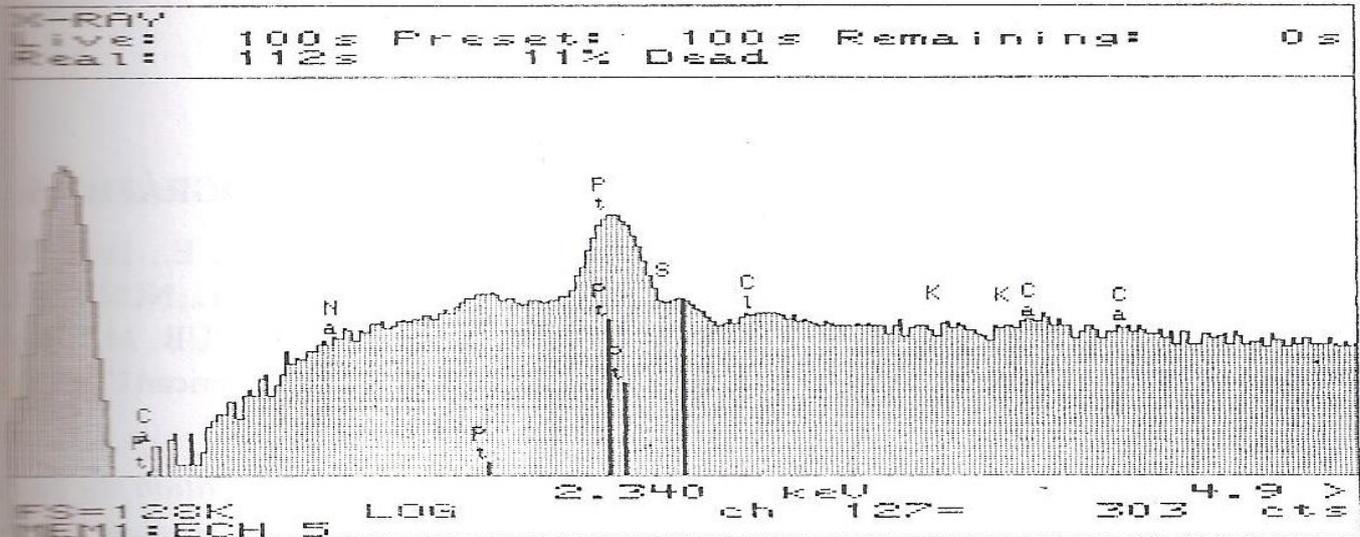


Figura 10 - Espectrofotometria da partícula (c) encontrada na célula do raio, mostrando a ausência de componentes minerais.

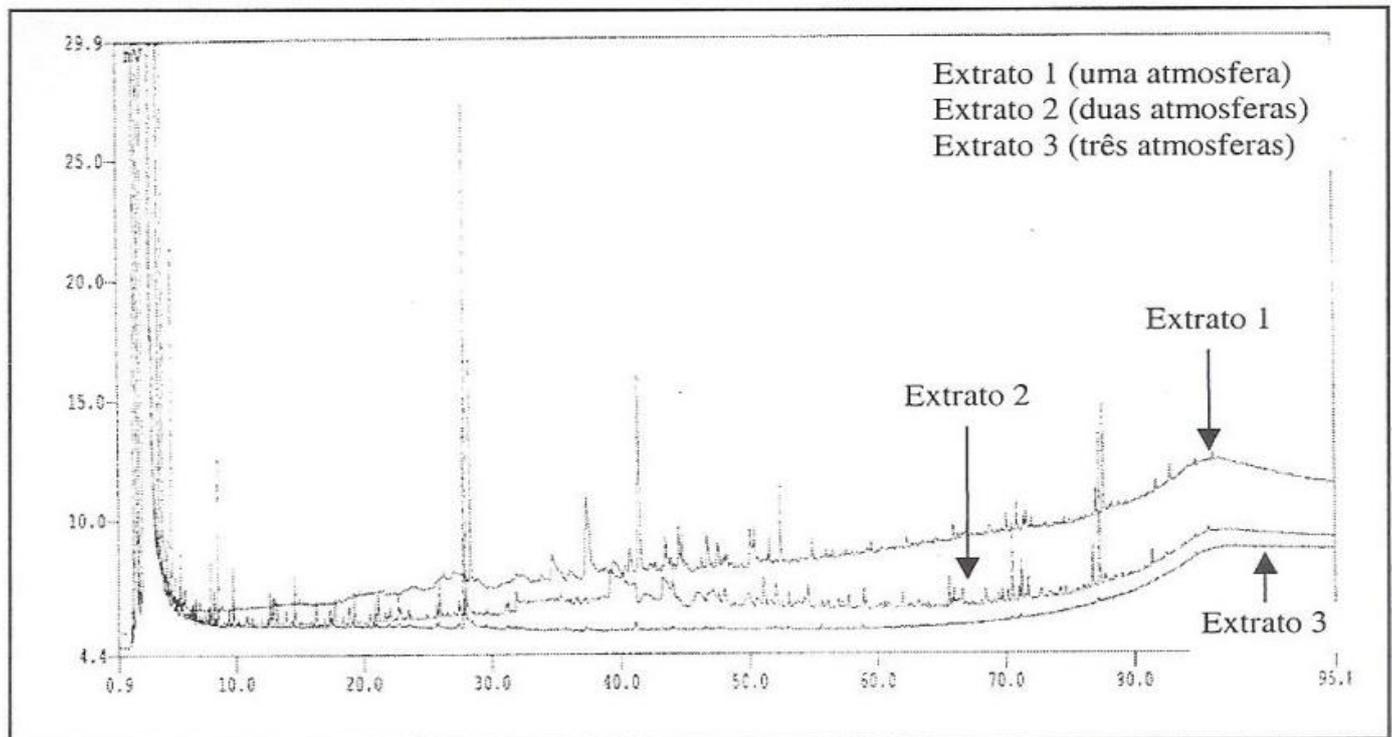


Figura 11 - Cromatogramas do extrativo de carvão produzido à diferentes pressões.

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

A pressão tem papel importante no mecanismo da pirólise, particularmente, no que diz respeito a aprisionamentos de substâncias voláteis formadas durante a conversão termoquímica da madeira, possibilitando o aumento da massa residual.

A elevação da pressão levou à maior concentração de inclusões nas células dos raios.

Quanto maior a pressão, menor é a quantidade de voláteis contidos no carvão, possivelmente devido ao maior grau de coqueificação dessas substâncias presas no interior do carvão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTAL, M.J.; CROISSET, E.; DAI, X.; ALMEIDA, C. de; MOK, W.L.; NORBERG; RICHARD, J.R.; MAJTOUB, M. *High yield biomass charcoal*. American Chemical Society, 1996.

CAPART, R. *La gazéification du bois. Étude expérimentale et théorique de la pyrolyse du bois brut et des réactions d'oxydation du charbon de bois et dioxyde de carbone et la vapeur d'eau*. 1991. Tese/ (Doutorado) - Université Technologie de Compiègne, 1991.

CROISSET, E. *Study of a process development unit for producing charcoal under elevated pressure, 1992*. Dissertação (Diplôme d'étude approfondie) - Ecole Supérieure de l'Énergie et des Matériaux, 1992).

NUMAZAWA, Sueo. *Contribution à l'étude de la pyrolyse lente du bois sous pression. Détermination de paramètres optima du procede et dès caractéristiques dès produits obtenus*. 2000. 230p. Tese (Doutorado) - Université de Technologie de Compiègne, 2000.

SHAFIZADEH, F; CHIN, P.S. Thermal deterioration of wood. In: GOLDSTEIN, I.S. (ED.) *Wood technology: chemical aspects*. Washington, DC: American Chemical Society, 1977. p. 57-81. (ACS Symposium Series, n° 43).

VAN HEEK, K.H.; WELKER, J.R.; SLIEPCEVICK, C.M. Kinetic of coal pyrolysis as a basis for design of industrial reactors. *Ger. Chem. Eng.*, v. 7, p. 319-327, 1984.